

Ueber das
optische Drehungsvermögen isomorpher Mischungen
aus den Dithionaten des Bleis und des Strontiums.

Inaugural-Dissertation

welche mit Genehmigung der
Philosophischen Facultät der Universität Breslau
zur Erlangung der Doctorwürde

Sonnabend, den 9. December 1882,

Vormittags 11 $\frac{1}{4}$ Uhr

gegen die Herren Opponenten

Carl Olbricht, Cand. phil.
Albert Beutell, Cand. phil.

öffentlich vertheidigen wird

Guido Bodländer.

Breslau 1882.

Druck der Breslauer Genossenschafts-Buchdruckerei, Eingetr. Gen.
Ursulinerstrasse No. 1.

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Th. Liebisch

sowie

Seiner geliebten Mutter
zu ihrem
siebzigsten Geburtstage

in Treue und Dankbarkeit

gewidmet

von dem Verfasser.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

§ 1.

Die Beobachtung, dass viele Körper von analoger chemischer Constitution im krystallisirten Zustande zwar eine grosse, aber doch keine vollkommene Uebereinstimmung in der Form und in den physikalischen Eigenschaften zeigen, erregte, bald nachdem die Gesetze der Isomorphie bekannt geworden waren, das Interesse der Krystallographen. Bot doch die Eigenschaft isomorpher Körper, sich mit einander nach unbestimmten Verhältnissen zu homogenen Krystallen zu verbinden, ein Mittel dar, an Uebergängen von einer isomorphen Substanz zur anderen zu untersuchen, in welcher Beziehung eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung zu der Veränderung der geometrischen und physikalischen Eigenschaften stehe. Insbesondere wurden solche Untersuchungen auf die Veränderungen der optischen Eigenschaften, wie der Hauptbrechungsindices, des Zeichens der Doppelbrechung, der Lage und der Winkel der optischen Axen ausgedehnt.

Unter den in der Natur vorkommenden Verbindungen bilden namentlich die triklinen Kalknatronfeldspäthe, wie G. Tschermak¹⁾ gezeigt hat, in chemischer Beziehung einen vollständigen Uebergang vom Albit, dem reinen Natronfeldspath, zum Anorthit, dem reinen Kalkfeldspath. An dieser Reihe hat M. Schuster²⁾ durch Bestimmung der Lage der Schwingungsrichtungen auf den Spaltungsflächen $P = (001)$

¹⁾ Chemisch-mineralogische Studien. I. Feldspathgruppe. Sitzungsbericht. Wien. Akad. 1864, 50 (1), 566.

²⁾ Ueber die optische Orientirung der Plagioklase. Min. u. petrogr. Mitth. 1880, 3, 117.

und $M = (010)$ gegen die Kante $P : M$ gefunden, dass die Auslöschungsschiefe auf diesen Flächen sich als eine Function des Mischungsverhältnisses der beiden Feldspathsubstanzen darstellt; er schloss daraus, dass die Kalknatronfeldspäthe in optischer Beziehung, wie nach allen ihren übrigen Eigenschaften, eine Reihe bilden, derart, dass jedem bestimmten Mischungsverhältnisse der Grenzglieber auch ein bestimmtes optisches Verhalten entspricht, welches je nach der Zusammensetzung bald mehr an den Albit, bald mehr an den Anorthit erinnert.

Ein grösseres, weil dem Experimente zugängliches Gebiet für derartige Untersuchungen bietet sich in den künstlich darstellbaren isomorphen Verbindungen dar.

Die ersten Untersuchungen auf diesem Gebiete stellte H. de Sénarmont¹⁾ an; er fand bei den folgenden isomorphen Gruppen eine Uebereinstimmung in der optischen Orientirung verbunden mit einer Aehnlichkeit in der Form und der Zusammensetzung:

1. Monokaliumphosphat $\text{PO}_4 \text{H}_2 \text{K}$, Monokaliumarsenat $\text{AsO}_4 \text{H}_2 \text{K}$, Monoammoniumphosphat $\text{PO}_4 \text{H}_2 \text{NH}_4$, Monoammoniumarsenat $\text{AsO}_4 \text{H}_2 \text{NH}_4$.
2. Dinatriumphosphat $\text{PO}_4 \text{HNa}_2 + 12 \text{H}_2 \text{O}$, Dinatriumarsenat $\text{AsO}_4 \text{HNa}_2 + 12 \text{H}_2 \text{O}$.
3. Kaliumkupferchlorid $2 \text{ClK} + \text{Cl}_2 \text{Cu} + 2 \text{H}_2 \text{O}$, Ammoniumkupferchlorid $2 \text{ClNH}_4 + \text{Cl}_2 \text{Cu} + 2 \text{H}_2 \text{O}$.
4. Magnesiumsulfat $\text{SO}_4 \text{Mg} + 7 \text{H}_2 \text{O}$, Magnesiumchromat $\text{CrO}_4 \text{Mg} + 7 \text{H}_2 \text{O}$, Zinksulfat $\text{SO}_4 \text{Mg} + 7 \text{H}_2 \text{O}$.
5. Schwerspath $\text{SO}_4 \text{Ba}$, Coelestin $\text{SO}_4 \text{Sr}$, Anglesit $\text{SO}_4 \text{Pb}$.
6. Kalium-Magnesiumsulfat $\text{SO}_4 \text{K}_2 + \text{SO}_4 \text{Mg} + 6 \text{H}_2 \text{O}$ und seine Homologen.

Abweichungen in den optischen Eigenschaften constatirte er bei den Gliedern folgender isomorpher Gruppen:

1. Aragonit $\text{CO}_3 \text{Ca}$, Cerussit $\text{CO}_3 \text{Pb}$, bei denen die Ebenen der optischen Axen eine verschiedene Lage haben.
2. Kaliumchromat $\text{CrO}_4 \text{K}_2$ mit positivem und Kaliumsulfat $\text{SO}_4 \text{K}_2$ mit negativem Charakter der Doppelbrechung.

¹⁾ Recherches sur les propriétés optiques biréfringentes des corps isomorphes. Ann. chem. phys. 1851, [3] 33, 391. — Pogg. Ann. 1852, 86, 35.

3. Kalium- und Ammoniumseignettesalz $C_4 H_4 O_6 K Na$,
 $C_4 H_4 O_6 NH_4 Na$, bei denen die Ebenen der optischen Axen
 eine verschiedene Lage haben und auch der Charakter der Doppel-
 brechung ein verschiedener ist.
4. Calcium-, Strontium- und Bleidithionat, $S_2 O_6 Ca + 4 H_2 O$,
 $S_2 O_6 Sr + 4 H_2 O$, $S_2 O_6 Pb + 4 H_2 O$, von denen die beiden
 ersten optisch positiv sind, während das dritte optisch negativ ist.

Aus dem Ammonium- und Kaliumseignettesalz hat Sénarmont Mischkrystalle dargestellt und unter diesen solche gefunden, welche für gewisse Farben sich wie optisch einaxige Krystalle verhielten; einzelne Mischkrystalle hatten für blaues Licht eine andere Ebene der optischen Axen als für rothes, während bei mehreren die Bissectrix für diese beiden Farben eine verschiedene war. Das Mischungsverhältniss dieser Krystalle hat er nicht angegeben.

An den isomorphen Mischungen derselben Salze haben später Nörrenberg¹⁾ und nach ihm P. Zech²⁾ Untersuchungen angestellt und die Beobachtungen von Sénarmont ergänzt; die chemische Zusammensetzung der untersuchten Krystalle gaben beide nur ungenau an.

Bei Darstellung von Mischkrystallen aus den Dithionaten des Blei und des Strontium fand Sénarmont solche, welche sich für einzelne Theile des Spectrums wie einfach brechende Krystalle verhielten; auch bei ihnen gab er die chemische Zusammensetzung nicht an.

Später hat G. Wyrouboff³⁾ an isomorphen Mischungen aus Kalium- und Ammoniumsulfat sowie aus Kaliumsulfat und Kaliumchromat gefunden, dass die Winkel der optischen Axen sich nicht der chemischen Zusammensetzung proportional ändern. Die scheinbare Regellosigkeit dieser Erscheinung

¹⁾ Nörrenberg's Untersuchungen von Kali- und Ammoniakseignettesalz. Württ. naturw. Jahresh. 1865, 21, 158.

²⁾ Die physikalischen Eigenschaften der Krystalle. Württ. naturw. Jahreshfte 1866, 22, 226.

³⁾ Sur les propriétés optiques des mélanges isomorphes. Bull. soc. min. 1879, 2, 91.

erklärte E. Mallard¹⁾ durch die Annahme, das die Brechungsindices eines Mischkrystals sich nach der Formel:

$$n'' = \frac{a n + b n'}{a + b}$$

aus den Brechungsindices seiner Componenten ergeben, wo a, b die Mengen der gemischten Substanzen mit den Brechungsindices n, n' und n'' den Brechungsindex des Mischkrystals bedeuten.

Zu dieser Hypothese war die Grundlage von H. Dufet²⁾ gelegt worden, der dieselbe direct aus Beobachtungen der Brechungsindices von isomorphen Mischungen der Sulfate des Nickel und des Magnesium, $\text{SO}_4 \text{Ni} + 7\text{H}_2 \text{O}$, $\text{SO}_4 \text{Mg} + 7\text{H}_2 \text{O}$, herleitete.

Derselbe hat später³⁾ aus den nach der obigen Formel berechneten Brechungsindices der Mischkrystalle von $\text{SO}_4 \text{Mg} + 7\text{H}_2 \text{O}$ und $\text{SO}_4 \text{Zn} + 7\text{H}_2 \text{O}$ deren Axenwinkel berechnet, und die beobachteten Werthe mit den berechneten in Uebereinstimmung gefunden.

Dagegen kam A. Fock⁴⁾ bei Untersuchungen an isomorphen Mischungen solcher Krystalle, deren Brechungsindices sehr verschieden von einander waren, wie bei:

1. Kaliumalaun $(\text{SO}_4)_2 \text{Al K} + 12 \text{H}_2 \text{O}$
Thalliumalaun $(\text{SO}_4)_2 \text{Al Tl} + 12 \text{H}_2 \text{O}$
2. Bleidithionat $\text{S}_2 \text{O}_6 \text{Pb} + 4 \text{H}_2 \text{O}$
Strontiumdithionat $\text{S}_2 \text{O}_6 \text{Sr} + 4 \text{H}_2 \text{O}$
3. Magnesiumsulfat $\text{SO}_4 \text{Mg} + 7 \text{H}_2 \text{O}$
Magnesiumchromat $\text{Cr O}_4 \text{Mg} + 7 \text{H}_2 \text{O}$

zu dem Resultate, dass von den drei Reihen der isomorphen Mischungen dieser Salze nur die der beiden Dithionate im allgemeinen der obigen Formel genügen, während die beiden anderen grosse Abweichungen davon zeigen.

¹⁾ Sur les propriétés optiques des mélanges cristallins de substances isomorphes etc. Bull. soc. min. 1880, **3**, 3.

²⁾ Sur la variation des indices de réfraction dans les mélanges de sels. Bull. soc. min. 1878, **1**, 58.

³⁾ Sur les propriétés optiques des mélanges de sels isomorphes. Bull. soc. min. 1880, **3**, 180.

⁴⁾ Ueber die Aenderung der Brechungsindices isomorpher Mischungen mit deren chemischer Zusammensetzung. Zeitschr. f. Krystallograph. 1880, **4**, 583.

§ 2.

Man kann isomorphe Mischungen in gewisser Beziehung mit Lösungen von Salzen vergleichen: beide stehen mitten inne zwischen chemischen Verbindungen und mechanischen Gemengen. Mit den letzteren haben sie gemein, dass ihre Bestandtheile nicht in festen Verhältnissen mit einander gemischt sind; mit den ersteren, dass man sie nicht durch mechanische Mittel in ihre Bestandtheile zerlegen kann. Auch in optischer Beziehung zeigen beide eine gewisse Analogie. Wie es nach Fock's Untersuchungen bei den isomorphen Substanzen zum Theil der Fall zu sein scheint, besteht auch bei den Salzlösungen kein einfaches Gesetz, durch das man aus ihren Brechungsindices auf ihre Zusammensetzung schliessen könnte. Einen solchen Schluss kann man aber mit voller Sicherheit aus dem Drehungsvermögen circularpolarisirender Flüssigkeiten ziehen. Es erschien deshalb die Frage der Untersuchung werth, ob isomorphe Mischungen circularpolarisirender Substanzen sich den optisch aktiven Lösungen in dieser Beziehung analog verhalten. Unter den künstlich darstellbaren circularpolarisirenden Substanzen sind zwei isomorphe Reihen vorhanden:

1. Natriumchlorat $\text{Cl O}_3 \text{ Na}$
Natriumbromat $\text{Br O}_3 \text{ Na}$
2. Calciumdithionat $\text{S}_2 \text{ O}_6 \text{ Ca} + 4 \text{ H}_2 \text{ O}$
Strontiumdithionat $\text{S}_2 \text{ O}_6 \text{ Sr} + 4 \text{ H}_2 \text{ O}$
Bleidithionat $\text{S}_2 \text{ O}_6 \text{ Pb} + 4 \text{ H}_2 \text{ O}$

Mit dem Kaliumdithionat $\text{S}_2 \text{ O}_6 \text{ K}_2$ ist nach Untersuchungen von Piccard¹⁾ das Rubidiumdithionat $\text{S}_2 \text{ O}_6 \text{ Rb}_2$ isomorph; ob es ebenso wie das Kaliumsalz circularpolarisirend ist, konnte ich wegen Mangels an Material nicht feststellen. Ebenso wenig gelang es mir bisher, aus dem Chlorat und Bromat des Natrium Mischkrystalle zu erhalten, die zur optischen Untersuchung geeignet gewesen wären. Dagegen konnte ich die Frage:

¹⁾ Zur Kenntniss der Rubidiumverbindungen. Journ. f. pr. Chem. 1862, 86. — Vgl. A. Fock: Ueber die Isomorphie einiger Thalliumsalze etc. Zeitschr. f. Krystallogr. 1882, 6, 160.

In welcher Beziehung bei circularpolarisirenden Substanzen, die miteinander isomorphe Mischungen bilden, die chemische Zusammensetzung zu dem Drehungsvermögen der Mischkrystalle steht, an den aus Strontium- und Bleidithionat gebildeten Mischkrystallen untersuchen.

Diese beiden Dithionate haben wegen ihrer in vielen Beziehungen interessanten Eigenschaften Veranlassung zu einer grossen Anzahl von Untersuchungen gegeben. Ihre Krystallform wurde von A. Heeren¹⁾ als hexagonal beschrieben, von P. Groth²⁾, A. Brezina³⁾ und E. Bichat⁴⁾ als hexagonal, trapezoedrisch-tetartoedrisch erkannt. Ihr optisches Verhalten wurde in den schon erwähnten Arbeiten von Sénarmont und Fock untersucht. Die Circularpolarisation wurde an ihnen von Pape⁵⁾ entdeckt: derselbe stellte auch Mischkrystalle aus dem Strontium- und Bleisalz dar, konnte aber an ihnen Circularpolarisation nicht nachweisen⁶⁾.

¹⁾ Untersuchungen über die Unterschweifelsäure. Pogg. Ann. 1826, **7**, 55.

²⁾ Krystallographisch - optische Untersuchungen. Pogg. Ann. 1868, **135**, 663.

³⁾ Die Krystallform des unterschweifelsauren Bleis und das Gesetz der Trigonoeder an circularpolarisirenden Krystallen. Sitzungsber. Wien. Akad. 1871, **44**, (1).

⁴⁾ Annales de la société chimique. 1873, **20**, 436.

⁵⁾ Ueber die Circularpolarisation bei einigen sechsgliedrigen unterschweifelsauren Salzen. Pogg. Ann. 1870, **139**, 224.

⁶⁾ Ausser diesen Arbeiten über die beiden Dithionate sind noch zu erwähnen:

Baumhauer: Die Aetzfiguren des unterschweifelsauren Calciums und Strontiums. Zeitschr. f. Kryst. 1877, **1**, 54.

Exner: Ueber Lösungsfiguren an Krystallflächen.

Sitzungsber. Wien. Akad. 1874, **69**, (2), 6.

Marx: Ueber die optischen Eigenschaften der unterschweifelsauren Salzkristalle. Schweigg. Journ. 1826, **17**.

Topsoe und Christiansen: Krystallografisk-optiske Undersogelser. Kopenhagen 1873. — Pogg. Ann. 1874. Ergbd. VI, 499.

Pape: Ueber das Verwitterungsellipsoid wasserhaltiger Krystalle. Pogg. Ann. 1865, **125**, 554.

§ 3.

Zur Darstellung der Dithionate des Strontium und Blei wurde im wesentlichen die von Heeren angegebene Methode benützt, da dieselbe bei Anwendung einiger Vorsichtsmassregeln eine genügend reichliche Ausbeute lieferte. Aus Kohle und Schwefelsäure entwickeltes und in Wasser gewaschenes Schwefeldioxyd wurde in fein gepulverten reinen Braunstein eingeleitet, der in dem 3 — 4fachen seines Gewichtes an destillirtem Wasser suspendirt war. Es bildet sich hierbei Mangandithionat, daneben aber auch Mangansulfat. Da die Menge dieses störenden Nebenproductes um so grösser wird, je wärmer die Lösung ist, so wurde diese, die durch die Bildungswärme des Mangandithionates bis auf 50° C. erwärmt war, durch beständiges Zufügen von reinem Eis auf dem Gefrierpunkte erhalten; mit dem Einleiten des Schwefeldioxyd wurde nur so lange fortgefahren, als dasselbe bei fortwährendem Umrühren sofort absorbirt wurde. Sodann wurde in der Kälte durch Barythydrat das Mangan als Oxydulhydrat und die Schwefelsäure als Baryumsulfat gefällt, darauf durch Kohlendioxyd das überschüssige Barythydrat als Carbonat und das etwa gelöste Carbonat durch gelindes Erwärmen aus der Lösung entfernt. Nachdem sodann durch Eindampfen die Lösung concentrirt worden war, wurde aus ihr durch Fällung des Baryts mittelst Schwefelsäure die freie Unterschwefelsäure dargestellt. Bei der Neutralisation derselben durch Blei- oder Strontiumcarbonat wurde die überschüssige Schwefelsäure wieder entfernt, indem sich die entstandenen Dithionate mit derselben zu unlöslichen Sulfaten und Unterschwefelsäure umsetzten, sodass nach vollendeter Neutralisation die Lösung nur reines Blei- resp. Strontiumdithionat

Sohncke: Ueber das Verwitterungsellipsoid rhomboedrischer Krystalle. Zeitschr. f. Kryst. 1880, 4, 225.

V. v. Lang: Orientirung der Wärmeleitungsfähigkeit einaxiger Krystalle. Sitzungsber. Wien. Akad. 1866, 54, (2).

Klocke, Ueber ein optisch - anomales Verhalten des unterschwefelsauren Blei. Neues Jahrbuch f. Min. 1880, 2, 97.

enthielt. Das zur Neutralisation angewandte käufliche Strontiumcarbonat erwies sich bei sorgfältiger Untersuchung als chemisch rein; um das Bleicarbonat von beigemengten Spuren von Kalk zu reinigen wurde es in Essigsäure gelöst: aus der Lösung wurde durch Schwefelwasserstoff Schwefelblei ausgefällt, dieses gut ausgewaschen und in erwärmter Salpetersäure gelöst. Das so vom Kalk getrennte Blei wurde durch Ammoniumcarbonat gefällt und durch Decantiren sorgfältig ausgewaschen. Ein besonderes Gewicht musste auf die vollständige Neutralisation der Unterschwefelsäure durch Blei- oder Strontiumcarbonat gelegt werden, weil sonst durch eine geringe Menge freier Säure die ganze Lösung zersetzt werden konnte: sie verwandelt sich, indem Schwefeldioxyd entweicht, in Schwefelsäure: diese fällt das Blei oder Strontium eines Theiles der gesättigten Lösung aus und macht neue Unterschwefelsäure frei. Um daher die Neutralisation zu einer vollständigen zu machen, musste zuletzt die Lösung mit einem Ueberschusse der Carbonate ein wenig erwärmt werden. Bei dem Bleidithionate dauerte hierbei die Entwicklung von Kohlendioxyd auch nach vollendeter Neutralisation noch fort, indem sich ein schwerlösliches basisches Bleisalz in kleinen Schüppchen sonderte: die Zusammensetzung dieses Salzes ergab sich aus der folgenden Analyse:

1,7891 Gramm des lufttrockenen Salzes wurden in Essigsäure gelöst; aus der Lösung wurde durch Ammoniumcarbonat das Blei gefällt und nach Filtration und sorgfältiger Auswaschung bis zum Schmelzfluss geglüht und als Bleioxyd gewogen. Das Filtrat wurde durch Salzsäure angesäuert und zum Zweck der Zersetzung der Unterschwefelsäure anhaltend gekocht. Die hierbei gebildete Schwefelsäure wurde durch Fällung mit Chlorbaryum bestimmt. Hierbei ergab sich:

Bleioxyd	PbO	1,3032 g = 72,84%
Baryumsulfat	SO ₄ Ba	0,6742 g
entsprechend	S ₂ O ₅	0,4169 g = 23,30%

Der Wassergehalt konnte nicht festgestellt werden, weil beim Trocknen bei 100° sich ein Theil der Unterschwefelsäure zersetzte.

Dieses basische Bleisalz hat demnach die Formel S₂O₆PbPb(OH)₂ nach welcher Formel die Zusammensetzung sein muss:

	berechnet	gefunden
Pb O	73,33	72,84
S ₂ O ₅	23,70	23,30
H ₂ O	2,96	—

Heeren hat durch unvollständige Sättigung einer Lösung von Bleidithionat mittelst Ammoniak einen Niederschlag mit 70% Blei erhalten und ihm die Formel S₂ O₅ (Pb O)₂ 2 H₂ O gegeben. Derselbe ist demnach mit dem von mir dargestellten nicht identisch.

Die Krystallform des doppelbrechenden Salzes konnte nicht festgestellt werden.

§ 4.

Um völlig klare Krystalle zu erhalten, wie sie zur Untersuchung im durchfallenden Lichte nöthig waren, mussten, da auch völlig neutrale Lösungen beim Erwärmen sich leicht zersetzen, alle bei der Concentration entstehenden Partikelchen von Blei- und Strontiumsulfat vorher durch Filtration entfernt werden; um die Durchsichtigkeit der Krystalle nicht aufzuheben, konnte auch von dem sonst zur Erlangung gut ausgebildeter Krystalle sehr geeigneten Hilfsmittel, Werg oder Glaswolle in die Lösungen zu bringen, kein Gebrauch gemacht werden, weil dann die Krystalle immer grössere Partien dieser Substanzen einschlossen. Die zur Krystallisation aufgestellten warm gesättigten Lösungen durften nicht allzusehr concentrirt sein, sollten die Krystalle nicht zahlreiche, die Durchsichtigkeit störende Flüssigkeitseinschlüsse enthalten, die, gewöhnlich parallel den Combinationskanten der Basis mit den Rhomboederflächen angeordnet, eine Theilung der Krystalle in sechs Sektoren bewirken.¹⁾

Da nur Licht, welches parallel zur Hauptaxe durch den Krystall geht, zur Untersuchung der Circularpolarisation geeignet ist, so musste grosses Gewicht darauf gelegt werden, dass die graden Endflächen der Krystalle breit genug waren

¹⁾ Vgl. A. Brezina: Die Krystallform des unterschwefelsauren Blei etc. Sitzungsber. Wien. Akad. 1871, 44 (1), 18.

und senkrecht übereinander lagen. Dies war immer bei den Krystallen mit vorwiegendem Strontiumgehalt der Fall; die Krystalle des Bleisalzes dagegen lagen sehr häufig auf einer Rhomboederfläche auf und liessen dann die Basis vollständig zurücktreten: diese mussten von der Untersuchung ausgeschlossen werden. Bemerkenswerth ist, dass beide Arten des Auftretens sich gewöhnlich ausschliessen, und dass in Anschüssen, bei denen Krystalle auf den Rhomboederflächen aufliegen, solche mit gut ausgebildeter Basis fast nie vorkommen.

Zur Bestimmung des specifischen Drehungsvermögens wurden solche Krystalle ausgewählt, welche nach der Richtung der Hauptaxe möglichst ausgedehnt waren. Die Krystalle des Bleisalzes hatten gewöhnlich eine Dicke von $2\frac{1}{2}$ —3 mm. Von dem Strontiumsalze konnten zwar auch durch allmähliches Verdunsten einer kaltgesättigten Lösung Individuen von dieser Dicke gezogen werden, doch erwiesen sich solche allmählich grossgezogene Krystalle gewöhnlich als ungeeignet zur Untersuchung der Circularpolarisation. Es traten an ihnen sehr häufig Spannungserscheinungen auf, wie sie zuerst von Klocke ¹⁾ an Krystallen des Bleidithionates beobachtet worden sind; im convergenten polarisirten Lichte zeigten sie das Axenbild optisch zweiaxiger Krystalle und häufig auch eine Eintheilung des Gesichtsfeldes in sechs verschieden gefärbte Sektoren. Auch Mischkrystalle, die aus kaltgesättigten Lösungen durch deren freiwilliges Verdunsten sich gebildet hatten, zeigten mit wenigen Ausnahmen derartige Spannungserscheinungen.

Um brauchbare Krystalle zu erhalten, wurde eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung durch Verdampfen in flachen Schalen auf dem Wasserbade eingengt und, nachdem sie zur Entfernung der dabei entstandenen Sulfate filtrirt war, zur Krystallisation aufgestellt. Während des Einengens der Lösungen mussten Dämpfe von Ammoniak und Säuren, namentlich von Schwefelwasserstoff, ferngehalten werden, weil

¹⁾ Ueber ein optisch-anomales Verhalten des unterschwefelsauren Blei. Neues Jahrb. f. Min. 1880, 2, 17.

diese die Zersetzung beförderten. Die Abkühlung, die immer allmählig, jedoch bei überwiegendem Bleigehalt schneller vor sich gehen musste, erfolgte, indem die Lösungen in Porzellanschalen auf einer die Wärme schlecht leitenden Unterlage an einem ruhigen Orte aufgestellt wurden. Bei einem grösseren Strontiumgehalte wurden die Schalen auf einem geräumigen mit kochendem Wasser gefüllten Wasserbade aufgestellt. Waren auch die hierbei erhaltenen Krystalle nicht von ausreichender Dicke, so erfolgte die Abkühlung in Bechergläsern, die rings von heissem Wasser umgeben waren.

Schon bei anderen isomorphen Mischungen ist beobachtet worden, dass die Salze nicht in demselben Verhältnisse aus der Lösung krystallisiren, in welchem sie ursprünglich gemischt waren. Auch bei meinen Krystallisationsversuchen mit Lösungen, die beide Dithionate enthielten, zeigte sich, dass das schwerer lösliche Strontiumsalz an der Zusammensetzung des Anschusses einen grösseren Antheil hat, als an der ursprünglich angewandten Lösung. Um dies genauer festzustellen, wurden von den zur Krystallisation aufgestellten Lösungen vor und nach dem Anschusse der Krystalle Proben entnommen und analysirt; ebenso wurde auch, nachdem von dem Anschusse die verhältnissmässig geringe Zahl der zur optischen Untersuchung geeigneten Krystalle ausgewählt war, der Rest gelöst und eine Probe der Lösung ebenfalls zur Analyse verwendet.

Hierbei durfte das Blei nicht direkt aus der Lösung der Dithionate durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium gefällt werden, weil sich sonst beim Kochen die freie Unterschwefelsäure oder das Ammoniumdithionat zersetzt und das Strontiumsulfat mit gefällt hätte. Es wurden deshalb in der Kälte Blei und Strontium durch Ammoniumkarbonat gefällt, abfiltrirt und in Essigsäure gelöst. Aus der essigsauren Lösung wurde das Blei durch Schwefelwasserstoff als Schwefelblei ausgefällt, filtrirt und im Rose'schen Tigel mit Schwefelblumen im Wasserstoffstrome geglüht. Im Filtrate wurde das Strontium durch Ammoniumoxalat gefällt und nach dem Glühen auf dem Gebläse als Strontiumoxyd bestimmt.

Es wurden zwei Reihen von Analysen angestellt, deren Resultate die folgenden waren:

I. In der zur Krystallisation aufgestellten Lösung ergab sich das Verhältniss von Strontium zu Blei aus folgenden Zahlen:

0,8421 g Pb S entsprechend 0,7294 g Pb

0,2529 g Sr O „ 0,2138 g Sr

Strontium : Blei = **1 : 3,294.**

Bei der Analyse des Anschusses wurden gefunden:

0,2071 g Pb S entsprechend 0,1793 g Pb

0,1890 g Sr O „ 0,1598 g Sr

Strontium : Blei = **1 : 1,122.**

In der vom Anschusse übrig bleibenden Mutterlauge fanden sich nur unwägbare Spuren von Strontium neben 1,0444 g Pb S entsprechend 0,2043 g Pb.

Strontium : Blei = **0 : 1.**

II. In der zur Krystallisation aufgestellten Lösung kamen auf:

0,3616 g Pb S entsprechend 0,3131 g Pb

0,1934 g Sr O „ 0,1635 g Sr

Strontium : Blei = **1 : 1,914.**

Die Zusammensetzung des Anschusses ergibt sich aus folgenden Zahlen:

0,7845 g Pb S entsprechend 0,6794 g Pb

0,1838 g Sr O „ 1,0806 g Sr

Strontium : Blei = **1 : 0,6306.**

Bei der Analyse der Mutterlauge wurden gefunden:

1,0443 g Pb S entsprechend 0,9042 g Pb

0,1702 g Sr O „ 0,1439 g Sr

Strontium : Blei = **1 : 6,283.**

§ 5.

Die Untersuchung der Circularpolarisation wurde nach der von R. Lüdtke ¹⁾ angegebenen Methode vorgenommen, die auch Pape zur Bestimmung der Drehung der Dithionate des Strontiums und des Kalkes angewendet hat. Dieselbe ist eine Modification der bekannten Broch'schen Methode und beruht auf der Eigenschaft einer senkrecht zur Axe geschnittenen Quarzplatte von 7,5 mm. Dicke die Polarisationsebene

¹⁾ Einfluss mechanischer Veränderungen auf die magnet. Drehungsfähigk. einiger Substanzen. Pogg. Ann. 1869, **137**, 271.

des mittleren gelben Lichtes um 180° zu drehen. Bringt man eine solche Platte zwischen zwei gekreuzte Nicols, so kann das mittlere gelbe Licht nicht durch den Analyseur hindurchgehen. Durch ein Prisma analysirt, zeigt das durch die beiden Nicols und die Quarzplatte gegangene weisse Licht einen dunklen Streifen im Gelb, während der übrige Theil des Spectrums erleuchtet ist. Dieser Streifen erscheint an derselben Stelle im Spectrum, welches auch der Drehungssinn der Quarzplatte sein möge. Er tritt also auch dann auf, wenn sich zwischen den Nicols eine Soleil'sche, aus einem Rechtsquarz und einem Linksquarz gebildete Doppelplatte befindet, deren Trennungsebene senkrecht zur Prismenkante liegt. Bringt man nun zwischen die beiden Nicols noch eine zweite die Polarisationssebene drehende Platte P, so übt sie, wenn sie z. B. rechtsdrehend ist, dieselbe Wirkung, als wenn der Rechtsquarz dicker, der Linksquarz um ebensoviel dünner geworden wäre; es wird dann in der dem Rechtsquarz entsprechenden Hälfte des Spectrums Licht von geringerer, in der anderen Hälfte dagegen Licht von grösserer Brechbarkeit als diejenige des mittleren Gelb ausgelöscht. Es wird also der vorher einfache dunkle Streifen in zwei Streifen zerlegt, von denen der eine dem rothen, der andere dem blauen Theile des Spectrums näher ist. Dreht die Platte P die Polarisationssebene des mittleren gelben Lichtes um α° nach rechts, so muss der Analyseur um ebensoviel nach rechts gedreht werden, um wieder das mittlere gelbe Licht in beiden Hälften des Spectrums auszulöschen; denn dann steht seine Polarisationssebene sowohl zu der um $180 + \alpha^\circ$ nach rechts als zu der um $180 - \alpha^\circ$ nach links gedrehten Polarisationssebene des mittleren gelben Lichtes senkrecht. Die beiden Streifen stehen also wieder vertical übereinander, und man kann aus dem Winkel, um den man, um dies zu erreichen, den Analyseur hat drehen müssen, den Drehungswinkel der Substanz erkennen. Der Sinn der Drehung ist der, in dem man den Analyseur gedreht hat.

Zur Bestimmung des optischen Drehungsvermögens nach dieser Methode benutzte ich ein Glan'sches Spectrophoto-

meter von Schmidt und Hänsch¹⁾, welches mir Herr Prof. Dr. O. E. Meyer gütigst zur Verfügung stellte.

Aus demselben wurde das Rochon'sche Prisma und das Metallblättchen, welches den Spalt in zwei Theile theilt, entfernt. Der Schieber mit dem Vierordt'schen Okularspalte wurde durch einen Schieber ersetzt, auf dem zwei vertikal aufgespannte Fäden sich befanden, die zur verschärften Controlle dafür dienten, dass die beiden Streifenhälften genau übereinander standen.

Das sehr intensive Licht einer Stammer'schen Petroleumlampe wurde durch eine biconvexe Linse parallel gemacht und durch ein Nicol'sches Prisma linear polarisirt. Hinter dem Nicol befand sich das Collimatorrohr des Spectralapparates und hinter dessen Spalt ein Doppelquarz von 7,5 mm. Dicke, bei dem die Trennungsebene der beiden Quarze zu dem Spalte senkrecht stand. Vor dem Spalte befand sich die zu untersuchende Substanz.

Diese Aufstellung wurde gewählt, weil nur auf solche Weise sowohl der zu untersuchende Krystall als auch der Doppelquarz dem Spalte möglichst nahe gebracht werden konnten. Am Ende des Collimatorrohres befand sich das mit einem Theilkreise versehene analysirende Nicol'sche Prisma.

§ 6.

Bei jeder nach dieser Methode vorgenommenen Bestimmung wurden wenigstens neun Ablesungen gemacht. Die einzelnen Ablesungen wichen selten um mehr als $0,25^0$ in ihren äussersten Grenzwerten ab. Als Beispiel für die Art der Beobachtung und zur Bestimmung des wahrscheinlichen Fehlers eines jeden für das Drehungsvermögen ermittelten Werthes dienen folgende Beobachtungsreihen.

In der ersten Reihe einer jeden Tabelle stehen die Stellungen des Analyseurs, bei denen nach den einzelnen

¹⁾ P. Glan: Ueber ein neues Photometer. Wiedem. Ann. 1877, 1, 351.

Einstellungen ein Zusammenfallen der beiden Streifenhälften in eine gerade Linie beobachtet wurde. Die zweite Reihe enthält die Abweichungen vom Mittel und in der dritten sind die Quadrate derselben angegeben.

I.	δ	δ^2
23° 33'	1	1
" 27	5	25
" 34	2	4
" 35	3	9
" 24	8	64
" 23	9	81
" 33	1	1
" 43	11	121
" 36	4	16
	$\Sigma \delta^2$	322

Mittelwerth: 23° 32'

Wahrscheinlicher Fehler desselben:
0,022°

II.	δ	δ^2
23° 51'	5,2	27
" 41	4,8	24
" 50	4,2	18
" 33	12,8	168
" 45	0,8	1
" 52	6,2	38
" 45	0,8	1
" 55	9,2	84
" 40	5,8	33
	$\Sigma \delta^2$	394

Mittelwerth: 23° 45,8'

Wahrscheinlicher Fehler desselben:
0,026°

III.	δ	δ^2
22° 45'	2,1	4,4
" 38	4,9	24,0
" 49	6,1	37,2
" 45	2,1	4,4
" 42	0,9	0,8
" 46	3,1	9,6
" 38	4,9	24,0
" 43	0,1	0
" 40	2,9	8,4
	$\Sigma \delta^2$	112,8

Mittelwerth: 23° 42,9'

Wahrscheinlicher Fehler desselben:
0,014°

IV.	δ	δ^2
21° 27'	1,4	1,9
" 18	7,6	57,7
" 23	2,6	6,7
" 29	3,4	11,5
" 18	7,6	57,7
" 20	5,6	31,3
" 28	2,4	5,7
" 38	12,4	153,7
" 30	4,4	19,3
	$\Sigma \delta^2$	345,5

Mittelwerth: 21° 25,6'

Wahrscheinlicher Fehler desselben:
0,0246°

V.	δ	δ^2
0° 27'	3,1	9,6
" 31	0,9	0,8
" 25	5,1	26,0
" 36	5,9	34,8
" 30	0,1	0,0
" 30	0,1	0,0
" 29	1,1	1,2
" 37	6,9	47,6
" 26	4,1	16,8
	$\Sigma \delta^2$	136,8

Mittelwerth: 0° 30,1'

Wahrscheinlicher Fehler desselben:
0,015°

VI.	δ	δ^2
1° 52'	3,1	9,6
1° 58	2,9	8,4
1° 45	10,1	102,0
2° 2	6,9	47,6
2° 4	8,9	79,2
1° 44	11,1	123,2
2° 2	6,9	47,6
1° 43	12,9	170,5
2° 6	10,9	118,8
	$\Sigma \delta^2$	706,9

Mittelwerth: 1° 55'

Wahrscheinlicher Fehler desselben:
0,034°

VII.	δ	δ''
1° 15'	6	36
" 12	9	81
" 24	3	9
" 15	6	36
" 20	1	1
" 30	9	81
" 21	0	0
" 22	1	1
" 30	9	81
	$\Sigma \delta^2$	326

Mittelwerth: 1° 21'

Wahrscheinlicher Fehler desselben: 0,024°

Grössere Abweichungen in den einzelnen Ablesungen, als in den hier angeführten Beispielen, waren äusserst selten wenn sie eintraten, so wurde die dadurch hervorgerufene Unsicherheit des Mittelwerthes durch eine grössere Zahl von Ablesungen wieder aufgehoben. Der wahrscheinliche Fehler in der Einstellung des Analyseurs ergibt sich als Durchschnittswerth aus den oben gefundenen Zahlen = 0,023°.

Der Winkel, um den ein Krystall die Polarisationsebene dreht, ist gleich der Differenz aus den beiden Ablesungen der Stellung des Analyseurs bei fehlender und bei zwischen-geschobener Platte P. Der wahrscheinliche Fehler in der Bestimmung des Drehungswinkels eines Krystalls ist demnach:

$$f\varphi = 0,023 \sqrt{2} = 0,033^\circ.$$

Das specifische Drehungsvermögen eines Krystalls ergibt sich aus dem Quotienten des Drehungswinkels durch die Dicke des Krystalls:

$$\alpha = \frac{\varphi}{d}$$

Die Dicke der untersuchten Krystalle wurde durch einen Dickenmesser festgestellt, der noch 0,005 mm. mit Genauigkeit anzeigte. Da aber die Krystalle zuweilen kleine Unebenheiten zeigten, so ist der wahrscheinliche Fehler in der Dickenmessung zu setzen: $fd = 0,01$ mm.

Als wahrscheinlicher Fehler in der Bestimmung des specifischen Drehungsvermögens eines Krystalls ergibt sich dann:

$$f\alpha = \sqrt{\left(f\varphi \frac{d \frac{\varphi}{d}}{d\varphi}\right)^2 + \left(fd \frac{d \frac{\varphi}{d}}{dd}\right)^2}$$

$$= \sqrt{\left(\frac{1}{d} f \varphi\right)^2 + \left(\frac{\varphi}{d^2} f d\right)^2}$$

Wie aus den auf Seite 27 ff. angeführten Beobachtungsreihen ersichtlich, ist die durchschnittliche Dicke der Krystalle $d = 1,10$ mm. Das Drehungsvermögen der untersuchten Krystalle war durchschnittlich $\varphi = 4^0$. Es ist mithin:

$$f\alpha = \frac{1}{d} \sqrt{0,033^2 + \left(\frac{4}{1,1} 0,01\right)^2} = 0,04^0.$$

§ 7.

Die chemische Zusammensetzung der Mischkrystalle wurde durch Feststellung ihres Glühverlustes ermittelt. Es erleidet ein Gramm Bleidithionat, indem es beim Glühen in Bleisulfat übergeht, einen Verlust von 0,3099 g. Ebenso erleidet ein Gramm Strontiumdithionat einen Verlust von 0,4256 g. Ein Mischkrystall, in welchem auf x Gramm Bleidithionat 100 — x Gramm Strontiumsalz kommen, erfährt also einen Verlust

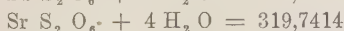
$$c = x \cdot 0,3099 + (100 - x) 0,4256 = 42,56 - x \cdot 0,1157 \text{ g,}$$

sodass sich die in Gewichtsprocenten ausgedrückte Menge des Bleidithionates im Mischkrystall

$$x = \frac{42,56 - c}{0,1157}$$

aus dem in Gewichtsprocenten des ganzen Krystalls angegebenen Glühverlust c ergibt. Will man die Zusammensetzung des Krystalls nach den Aequivalentgewichten ausdrücken, in denen das Bleisalz mit dem Strontiumsalze gemischt ist, so ergeben sich folgende Formeln. Besteht der Krystall aus y Aequivalenten Bleisalz und 100 — y Aequivalenten Strontiumsalz¹⁾, so ist

¹⁾ Die Aequivalentgewichte



sind mit Hilfe der von F. W. Clarke (American. Chem. Journ. **3**, 263) angegebenen Atomgewichte berechnet.

$$\frac{y \cdot 439,1124 + (100 - y) \cdot 319,7414}{y \cdot 439,1124} = \frac{100}{x}$$

worin x den in Gewichtsprocenten ausgedrückten Gehalt an Bleisalz bedeutet.

Hieraus folgt:

$$y = \frac{x \cdot 31974,14}{43911,24 - 119,371 x}$$

und daraus mit Hilfe der obigen Formel für x :

$$y = \frac{267,834 \cdot (42,56 - c)}{c}$$

Es enthält also ein Krystall, der beim Glühen $c\%$ seines Gewichtes verliert, unter 100 Molekeln

$$y = \frac{267,834 (42,56 - c)}{c}$$

Molekel Bleidithionat. Da auf der angewendeten Wage noch 0,1 mg. einen deutlichen Ausschlag gaben, so konnte der wahrscheinliche Fehler einer Wägung f_p nicht grösser als 0,1 mg. sein. Der Glühverlust wurde aus zwei Wägungen ermittelt nach der Formel

$$c = \frac{100 (p - p')}{p}$$

wo p und p' die Gewichte des Krystalls vor und nach dem Glühen bedeuten. Es ist demnach der wahrscheinliche Fehler einer Glühverlustbestimmung

$$f_c = \sqrt{\left(f_p \frac{d \frac{100 (p - p')}{p}}{d p} \right)^2 + \left(f_{p'} \frac{d \frac{100 (p - p')}{p}}{d p'} \right)^2}$$

und da $f_p = f_{p'} = 0,1$ ist, so ergibt sich:

$$f_c = \frac{100 f_p}{p^2} \sqrt{p'^2 + p^2}$$

Das durchschnittliche Gewicht eines Krystalls vor dem Glühen war $p = 130$ mg, das nach dem Glühen war $p' = 83$ mg, also:

$$f_c = 0,092,$$

woraus sich der bei der Bestimmung des Procentgehaltes eines Mischkrystalls an Bleisalz mögliche Fehler

$$fm = fc \cdot d \frac{8,6426 (42,56 - c)}{dc} = 0,795$$

ergibt. Dass die Genauigkeit in der Bestimmung der chemischen Zusammensetzung wirklich eine so grosse war, wurde durch Glühverlustbestimmungen der reinen Salze und durch Control-Analysen, die an einigen Mischkrystallen angestellt wurden, bestätigt gefunden.

§ 8.

Aus den auf Seite 27 ff. angeführten Beobachtungsreihen folgt, dass zwischen der chemischen Zusammensetzung der Krystalle und ihrem specifischen Drehungsvermögen im Allgemeinen die Beziehung besteht, dass die Molekeln der beiden Salze auch in ihren isomorphen Mischungen ihr specifisches Drehungsvermögen behalten, dass also der Winkel, um den eine 1 mm dicke Platte eines Krystalls die Polarisationssebene dreht, sich aus der Anzahl der Molekeln jedes der beiden Dithionate, die in ihm enthalten sind, ergibt. Bezeichnet n den Gehalt des Mischkrystalls an Bleisalz in Molekularprocenten, α das Drehungsvermögen des Bleidithionats für mittleres gelbes Licht, α' das des Strontiumsalkes, so ist das specifische Drehungsvermögen des Mischkrystalls

$$\alpha'' = \frac{n\alpha + (100 - n)\alpha'}{100}$$

Nun ergibt sich aber, da

$$n = 267,834 \frac{(42,56 - c)}{c}$$

$$\alpha'' + \frac{2,67834 (\alpha - \alpha') 42,56}{c} = 2,67834 (\alpha - \alpha') + \alpha'$$

oder, wenn

$$A = 2,67834 (\alpha - \alpha') + \alpha'$$

$$B = 2,67834 (\alpha - \alpha') 42,56$$

gesetzt wird $A = \alpha'' - \frac{B}{c}$.

Wäre das oben angeführte Gesetz ein durchaus strenges, so müsste, wenn man in diese Formel die für das Drehungsvermögen und den Glühverlust eines Mischkrystalls gefundenen Werthe einträgt, der aus ihr berechnete Werth für A von dem wirklichen im Mittel die Abweichung haben

$$fA = \sqrt{\left(f\alpha'' \frac{dA}{d\alpha}\right)^2 + \left(fc \frac{dA}{dc}\right)^2}$$

Da, wie unten gezeigt wird,

$$\alpha - \alpha' = 4,512$$

und der durchschnittliche Glühverlust der Krystalle

$$c = 36\%$$

ist, so ergibt sich

$$fA = \sqrt{(f\alpha'')^2 + (fc \cdot 0,3968)^2}$$

oder, da

$$f\alpha'' = 0,04, \quad fc = 0,092$$

ist

$$fA = 0,053.$$

Unter der Annahme, dass die Bestimmung des Glühverlustes eine durchaus fehlerlose sei, würde ein wahrscheinlicher Fehler in der Bestimmung des Drehungsvermögens von gleicher Grösse wie fA auf die Unsicherheit des Resultates denselben Einfluss ausüben.

Gälte also das oben angeführte Gesetz streng, so dürften bei Krystallen, an denen ein gleicher Glühverlust ermittelt worden ist, die Abweichungen des gefundenen speciischen Drehungsvermögens von dem berechneten Werthe im Mittel nicht mehr als

$$f\alpha'' = 0,053$$

betragen. Sind sie aber, wie sich dies bei den Strontiumhaltigen gezeigt hat, bedeutend grösser, so können die Ursachen hiervon nicht in Beobachtungsfehlern gesucht werden.

§ 9.

Das spezifische Drehungsvermögen des Bleidithionates wurde an folgenden 12 Krystallen bestimmt ¹⁾:

		φ	d	α
1	R.	10,992	1,715	6,41
2	"	12,549	2,02	6,25
3	"	15,326	2,40	6,39
4	"	18,462	2,82	6,54
5	"	19,200	3,025	6,34
6	"	19,923	3,13	6,37
7	L.	12,200	1,95	6,25
8	"	14,257	2,23	6,39
9	"	16,077	2,55	6,26
10	"	18,162	2,88	6,31
11	"	18,360	2,95	6,22
12	"	18,950	3,01	6,29
		194,458	30,68	

Da die Bestimmung des Drehungswinkels eine um so sicherere ist, je dicker die untersuchten Krystalle sind, so wurde in dieser wie in allen folgenden Beobachtungsreihen das durchschnittliche Drehungsvermögen der Substanz aus dem Bruche berechnet, dessen Zähler die Summe der Drehungswinkel aller untersuchten Krystalle und dessen Nenner die Summe ihrer Dicken ist. Demnach ist das spezifische Drehungsvermögen des Bleidithionates:

$$\alpha_j = \frac{194,458}{30,68} = 6,338.$$

Pape hat das Drehungsmögen des Bleidithionates für die Fraunhoferschen Linien C, D, E, F folgendermassen bestimmt:

$$\begin{aligned}\alpha_c &= 4,093 \\ \alpha_o &= 5,531 \\ \alpha_E &= 7,252 \\ \alpha_f &= 8,881\end{aligned}$$

¹⁾ In den folgenden Tabellen bedeutet φ den Winkel, um den der Krystall die Polarisationssebene dreht, d seine Dicke in mm, $\alpha = \frac{\varphi}{d}$ sein spezifisches Drehungsvermögen; R. und L. bezeichnen den Sinn der Drehung. Alle Beobachtungen beziehen sich auf mittleres gelbes Licht.

Berechnet man aus diesen Werthen nach der von Stefan¹⁾ für den Quarz aufgestellten Formel

$$\alpha_{\lambda} = a + \frac{b}{10^6 \lambda^2}$$

die Dispersionsconstanten a und b der Circularpolarisation des Bleisalztes nach der Methode der kleinsten Quadrate, so erhält man aus den Bestimmungsgleichungen

$$\text{I. } 4a + b \sum x = \sum x$$

$$\text{II. } a \sum x + b \sum (x)^2 = \sum x \cdot x.$$

worin $x = \frac{1}{10^6 \lambda^2}$ ist, für a und b die Werthe

$$a = -1,686 \quad b = 2,493:$$

daher

$$\alpha_{\lambda} = -1,681 + \frac{2,493}{10^6 \lambda^2}$$

Wie beim Quarz, ist also auch bei dem Bleidithionate das von der Wellenlänge unabhängige Glied negativ²⁾.

Durch Einsetzen der Werthe für λ in diese Gleichung, ergeben sich die folgenden Werthe für das Brechungsvermögen:

	berechnet	von Pape beobachtet
α_c	4,102	4,093
α_d	5,495	5,531
α_e	7,290	7,252
α_f	8,868	8,881

Durch Calibriren der an dem Spectralapparat befindlichen Scala mittelst der drei Wasserstofflinien, wurde für den Streifen im Gelb die Wellenlänge

$$\lambda = 0,000\,556$$

¹⁾ Sitzungsber. Wien. Akad. 1864, **50** (2), 88.

²⁾ Die durch die Circularpolarisation beim Kaliumdithionate hervorgebrachte Dispersion wird durch die Formel ausgedrückt:

$$\alpha_{\lambda} = -1,021 + \frac{3,181}{10^6 \lambda^2}$$

woraus sich ergeben:

	berechnet	von Pape gefunden
α_c	6,365	6,182
α_d	8,142	8,385
α_e	10,432	10,51
α_f	12,446	12,33

ermittelt, woraus sich nach der obigen Gleichung

$$\alpha_j = 6,379$$

ergibt, welcher Werth mit dem von mir gefundenen $\alpha_j = 6,334$ genügend übereinstimmt.

Von diesem Mittelwerthe weichen die an den einzelnen Krystallen gefundenen Werthe nicht mehr ab, als nach den möglichen Beobachtungsfehlern zu erwarten ist. Nur bei einem Krystall zeigte sich eine Ausnahme, indem er bei einer Dicke von 3,22 mm die Polarisationssebene nur um $4,34^0$ drehte, so dass also sein specifisches Drehungsvermögen $1,35^0$ betrug. Hierfür bot sich die Erklärung, dass der Krystall aus zwei mit der Basis verwachsenen Individuen bestehe, von denen das eine rechts-, das andere linksdrehend sei; dies war um so wahrscheinlicher, als auch Groth¹⁾ und Brezina²⁾ bei dem Bleidithionate solche Zwillingsbildungen beschrieben haben. War diese Annahme zutreffend, so musste, wenn man von derselben Seite des Krystalls ein Stück nach dem anderen abschliff, eine stetige Vergrößerung des Drehungsvermögens so lange beobachtet werden, bis das eine der beiden Individuen gänzlich abgeschliffen war; dann musste der Krystall das normale Drehungsvermögen des Bleidithionates zeigen. Solcher Weise angestellte Beobachtungen lieferten die folgenden Werthe:

	d	φ	α
1	3,22	4,34	1,35
2	3,19	4,11	1,29
3	3,10	4,46	1,44
4	2,75	6,648	2,417
5	2,50	8,201	3,28
6	2,32	7,444	3,265
7	2,04	9,372	4,633
8	1,78	11,218	6,28

Hieraus geht hervor, dass der Krystall aus entgegengesetzt drehenden Individuen zusammengesetzt war. Der Umstand, dass während des Abschleifens sich auch einmal (zwischen Beobachtung 5 und 6) eine Abnahme des Drehungsvermögens

¹⁾ A. a. O.

²⁾ A. a. O.

zeigte, muss durch eine wiederholte Zwillingsbildung erklärt werden.

Zur Feststellung des specifischen Drehungsvermögens beim Strontiumdithionate wurden wegen der dabei beobachteten Abnormitäten an einer grösseren Anzahl von Krystallen Beobachtungen gemacht, deren Resultate die folgenden waren:

	φ	d	α		φ	d	α
					18,493	10,07	
1 R.	0,78	0,54	1,444	14 L.	0,915	0,78	1,173
2 "	0,871	0,59	1,47	15 "	1,508	0,79	1,91
3 "	1,39	0,62	2,243	16 "	2,263	0,86	2,63
4 "	1,548	0,66	2,344	17 "	2,26	0,935	2,417
5 "	1,17	0,735	1,548	18 "	2,499	0,945	2,644
6 "	0,836	0,74	1,13	19 "	0,85	1,00	0,85
7 "	1,38	0,96	1,437	20 "	0	0,96	0
8 "	2,795	1,58	1,769	21 L.	2,484	1,47	1,69
9 L.	1,964	0,66	2,975	22 "	2,75	1,55	1,774
10 "	0,087	0,70	0,124	23 "	5,257	1,76	2,987
11 "	2,762	0,74	3,734	24 R.	1,465	2,25	0,651
12 "	1,411	0,77	1,83	25 "	1,05	2,87	0,366
13 "	1,499	0,775	1,935	26 L.	13,258	3,91	3,39
	18,493	10,07			55,052	30,15	

Von diesen Krystallen waren die ersten 20 aus Lösungen angeschossen, die in der Hitze concentrirt waren: die 6 letzten wuchsen durch allmähliches Verdunsten einer kaltgesättigten Lösung. Unter ihnen allen finden sich kaum zwei Krystalle von gleichem Drehungsvermögen. Dies erklärt sich dadurch, dass bei dem Strontiumdithionate regelmässig eintritt, was bei dem Bleisalze Ausnahme war: die Krystalle setzen sich aus mehreren Individuen zusammen, welche die Polarisationssebene in entgegengesetztem Sinne drehen. Eine Bestätigung dieser Annahme lieferte eine Untersuchung der beiden Krystalle 24 und 25 der obigen Tabelle. Als dieselben auf der einen Seite angeschliffen wurden, zeigte sich eine beständige Zunahme der Drehung nach rechts, was nur dadurch erklärt werden kann, dass die mit den rechtsdrehenden Zwillingsindividuen verwachsenen linksdrehenden abgeschliffen wurden. An dem Krystall 24 mit einem Drehungsvermögen von $0,651^\circ$ wurden während des Abschleifens folgende Werthe des Drehungswinkels beobachtet:

	φ	d	α
1	1,465	2,25	0,651
2	1,145	2,16	0,527
3	2,358	1,79	1,317
4	3,12	1,54	2,026
5	1,365	1,03	1,325
6	1,632	0,91	1,793

Es ergab sich aus diesen Beobachtungen, dass mehrere die Polarisationssebene nach abwechselnd entgegengesetzten Richtungen drehende Individuen den Krystall zusammensetzten. Die nachfolgenden an dem Krystall 25 angestellten Untersuchungen führten zu dem nämlichen Resultat:

	φ	d	α
1	1,050	2,87	0,366
2	1,061	2,55	0,416
3	2,738	2,06	1,329
4	3,261	1,89	1,725
5	2,948	1,77	1,665
6	2,671	1,54	1,734
7	1,184	1,12	1,057
8	1,631	0,92	1,685

Airy'sche Spiralen konnten weder an diesen beiden Krystallen noch an dem Bleisalzzwilling beobachtet werden. Da indess das Drehungsvermögen der Dithionate nur ein sehr geringes ist, so war kein Grund vorhanden, deshalb an der Zusammensetzung dieser Krystalle aus mehreren Individuen zu zweifeln.

In wiederholter Zwillingsbildung muss auch bei den übrigen Krystallen der Grund für die Schwankungen des specifischen Drehungsvermögens gesucht werden. Wie gross dasselbe bei einfachen Krystallen des Strontiumdithionates ist, konnte nicht sicher festgestellt werden, da man auch bei den Krystallen, bei denen es am grössten ist, nicht sicher weiss, ob es nicht durch Zwischenschieben einer entgegengesetzt drehenden Lamelle geschwächt ist. Jedenfalls ist es grösser als $1,642^\circ$ und $1,92^\circ$, welche Werthe Pape resp. Bichat angeben; es ist, wenn man von dem an einem sehr dünnen Krystalle beobachteten Werthe von $3,734^\circ$ absehen will, keinesfalls kleiner als $\alpha' = 3,39^\circ$, wie für den Krystall 26 in obiger Tabelle festgestellt ist. Als Durchschnittswerth des Winkels, um den eine Platte von 1 mm Dicke eines Krystalls von Strontiumdithionat die Polarisationssebene des

mittleren gelben Lichtes dreht, ergibt sich aus den oben angeführten Beobachtungen

$$\alpha_j = \frac{55,052}{30,15} = 1,826.$$

§ 10.

Die Beobachtungen an den isomorphen Mischungen der beiden Dithionate haben gezeigt, dass diese mit den einfachen Salzen die Eigenschaft theilen, die Ebene des polarisirten Lichtes zu drehen. Pape, der Mischkrystalle bis zu 0,987 mm. Dicke untersucht hat, fand an ihnen keine Circularpolarisation und schreibt dies dem Umstande zu, dass dieselben zu dünn gewesen seien. Obgleich meine Krystalle zum Theil dünner als die Pape's waren, liess sich die Circularpolarisation an ihnen mit vollkommener Sicherheit feststellen. Da sie aber mit dem Strontiumsalze die Neigung theilen, Zwillingsverwachsungen aus entgegengesetzt drehenden Individuen zu bilden, so ist der bei Mischkrystallen gleicher Zusammensetzung beobachtete Werth des Drehungsvermögens nicht constant. Es erscheint daher, um zwischen chemischer Zusammensetzung und Drehungsvermögen eine Beziehung aufzufinden, zweckmässig, die aus mehreren Krystallen gleicher Zusammensetzung ermittelten Durchschnittswerthe des Drehungsvermögens zu vergleichen. In diesem Falle muss natürlich auch für das reine Strontiumsalz der Durchschnittswerth 1,826⁰ angenommen werden.

Freilich kann bei dieser Vergleichungsmethode eine genaue Uebereinstimmung der Resultate mit den aus der Theorie sich ergebenden nicht erwartet werden, weil bei der beschränkten Zahl der für die Untersuchung geeigneten Krystalle gleicher chemischer Zusammensetzung der Durchschnittswerth ihres Drehungsvermögens kein ganz sicherer ist. Um diesen Fehler möglichst zu vermeiden, wurden da, wo von einem Anschusse nicht genug Krystalle zur optischen Untersuchung geeignet waren, einzelne Exemplare von nur wenig abweichender Zusammensetzung zu einer Gruppe vereinigt. Die

durchschnittliche Zusammensetzung der Krystalle einer Gruppe wurde aus dem Glühverlust berechnet, den man findet, wenn man die Summe ihrer Gewichte vor dem Glühen mit der nach demselben vergleicht; auf diese Weise wird es möglich, der an den schwereren Krystallen sichereren Glühverlustbestimmung ein entsprechendes Gewicht für die Berechnung des Durchschnitts zu geben. Es wurden die folgenden Gruppen von Krystallen untersucht:

I. Krystalle verschiedener Anschüsse ¹⁾.

		d	φ	α	p	p'	c
1	R	2,12	12,081	5,70	0,2667	0,0864	32,4
2	L	2,34	13,336	5,70	0,6852	0,2157	31,49
3	L	2,16	12,813	5,93	0,3831	0,1206	31,48
4	L	2,97	17,50	5,89	0,8284	0,2651	32,0
		<u>9,59</u>	<u>55,73</u>		<u>2,1634</u>	<u>0,6878</u>	

Das durchschnittliche Drehungsvermögen der Krystalle ist demnach

$$\alpha = \frac{55,73}{9,59} = 5,811^{\circ}.$$

Aus ihrem durchschnittlichen Glühverlust

$$c = \frac{0,6878 \cdot 100}{2,1634} = 31,70 \%$$

ergibt sich ihr Gehalt an Bleisalz in Gewichtsprocenten

$$m = 93,86 \%$$

und in Procenten der Aequivalentgewichte

$$n = 91,79 \%$$

II. Krystalle eines Anschusses.

		d	φ	α	p	p'	c
1	R	1,375	6,648	4,835	0,1232	0,0417	33,8
2	L	1,530	7,613	4,976	0,1976	0,0666	33,7
3	L	1,565	6,700	4,280	0,0931	0,0314	33,72
4	L	1,595	7,717	4,840	0,1635	0,0554	33,88
5	L	1,720	6,949	4,040	0,1928	0,0654	33,90
		<u>7,785</u>	<u>35,627</u>		<u>0,7702</u>	<u>0,2605</u>	

¹⁾ Es bedeuten in dieser wie in den folgenden Tabellen: d die Dicke des Krystalls, φ den Winkel, um den er die Polarisationssebene dreht, α das Drehungsvermögen für Platten von 1 mm Dicke, p das Gewicht, p' den Glühverlust, c den Glühverlust in Gewichtsprocenten, m den Gehalt an Bleisalz in Gewichtsprocenten, n den Gehalt an Bleisalz in Procenten der Aequivalentgewichte.

Im Durchschnitt ist

$$\alpha = \frac{35,627}{7,785} = 4,576^{\circ}$$

$$c = \frac{0,2605 \cdot 100}{0,7702} = 33,82\%$$

$$m = 75,536\%$$

$$n = 69,247\%$$

Die chemische Zusammensetzung zeigt hier, wie bei allen aus Krystallen eines Anschusses bestehenden Gruppen, nur solche Verschiedenheiten, die durch Beobachtungsfehler erklärt werden können; bei den Differenzen des Drehungsvermögens ist diese Erklärung weder bei dieser noch bei den folgenden Gruppen zulässig.

III. Krystalle eines Anschusses.

		d	φ	α	p	p'	c
1	R	0,55	2,167	3,94	0,0599	0,0204	34,05
2	R	0,57	2,553	4,48	0,0907	0,0308	33,95
3	R	0,575	2,220	3,87	0,0623	0,0213	34,10
4	R	0,665	2,337	3,515	0,0713	0,0245	34,36
5	L	0,505	2,039	4,037	0,0532	0,0181	34,00
6	L	0,51	2,424	4,750	0,0750	0,0256	34,13
7	L	0,54	1,735	4,480	0,0510	0,0174	33,95
8	L	1,035	5,222	5,046	0,1715	0,0587	34,12
		4,95	20,697		0,6349	0,2168	

Hierzu treten noch 3 Krystalle ähnlicher Zusammensetzung, aber von verschiedenen Anschüssen herrührend:

9	R	1,28	5,810	4,54	0,1351	0,0458	33,90
10	L	1,20	5,711	4,759	0,0865	0,0294	34,00
11	L	1,205	5,673	4,708	0,0843	0,0289	34,3
		8,635	37,891		0,9408	0,3209	

Im Durchschnitt:

$$\alpha = \frac{37,891}{8,635} = 4,388^{\circ}$$

$$c = \frac{32,09}{0,9408} = 34,11\%$$

$$m = 73,03\%$$

$$n = 66,381\%$$

IV. Krystalle eines Anschusses.

		d	φ	α	p	p'	c
1	R	1,265	5,425	4,29	0,0850	0,0295	34,72
2	R	1,255	5,339	4,254	0,1057	0,0368	34,83
3	R	1,340	5,707	4,26	0,0839	0,0291	34,70
4	R	1,430	5,459	3,81	0,0732	0,0253	34,50
5	L	1,08	5,273	4,88	0,0765	0,0265	34,64
6	L	1,19	4,362	3,665	0,1335	0,0464	34,76
		<u>7,56</u>	31,565		<u>0,5578</u>	<u>0,1936</u>	

Im Durchschnitt:

$$\alpha = \frac{31,565}{7,56} = 4,170^{\circ}$$

$$c = \frac{19,36}{0,5578} = 34,71\%$$

$$m = 67,844\%$$

$$n = 60,603\%$$

V. Krystall eines Anschusses.

		d	φ	α	p	p'	c
1	R	1,21	5,974	4,937	0,1002	0,0351	35,03
2	R	1,32	6,054	4,586	0,1041	0,0363	35,00
3	R	1,785	8,338	4,670	0,1970	0,0690	35,02
4	L	1,245	5,354	4,316	0,1436	0,0505	35,17
5	L	1,33	5,268	3,96	0,1359	0,0475	34,95
6	L	1,545	6,446	4,17	0,1501	0,0526	35,02
7	L	2,17	8,595	3,96	0,1647	0,0575	34,90
		<u>10,605</u>	46,029		<u>0,9956</u>	<u>0,3485</u>	

Im Durchschnitt:

$$\alpha = \frac{46,029}{10,605} = 4,34^{\circ}$$

$$c = \frac{34,85}{0,9956} = 35,004\%$$

$$m = 65,329\%$$

$$n = 57,844\%$$

VI. Krystalle verschiedener Anschüsse.

		d	φ	α	p	p'	c
1	R	1,11	4,975	4,482	0,0686	0,0243	35,4
2	L	1,37	6,261	4,57	0,1067	0,0377	35,34
3	L	1,63	6,516	4,00	0,0944	0,0337	35,7
4	L	1,30	5,222	4,017	0,2037	0,0727	35,7
5	L	1,98	7,145	3,60	0,0796	0,0287	36,05
6	R	1,61	6,807	4,23	0,2844	0,1031	36,25
		<u>9,00</u>	36,926		<u>0,8374</u>	<u>0,3002</u>	

Im Durchschnitt:

$$\alpha = \frac{36,926}{9} = 4,103^{\circ}$$

$$c = \frac{30,02}{0,8374} = 35,85\%$$

$$m = 57,99\%$$

$$n = 50,159\%$$

VII. Krystalle verschiedener Anschüsse.

		d	φ	α	p	p'	c
1	L	1,43	5,379	3,76	0,1339	0,0487	36,37
2	L	1,025	4,64	4,52	0,1003	0,0365	36,41
3	L	1,16	4,324	3,728	0,0845	0,0310	36,68
4	L	1,00	3,53	2,53	0,0666	0,0248	37,20
5	R	0,74	2,19	2,96	0,0371	0,0150	37,73
6	R	0,855	3,89	3,325	0,0694	0,0265	38,18
		<u>6,21</u>	<u>23,953</u>		<u>0,4918</u>	<u>0,1825</u>	

Im Durchschnitt:

$$\alpha = \frac{23,953}{6,21} = 3,857^{\circ}$$

$$c = \frac{18,25}{0,4918} = 37,11\%$$

$$m = 47,102\%$$

$$n = 39,361\%$$

VIII. Krystalle eines Anschusses.

		d	φ	α	p	p'	c
1	R	0,99	2,989	3,02	0,1556	0,0596	38,3
2	R	1,24	4,296	3,46	0,3906	0,1498	38,35
3	L	0,89	3,124	3,51	0,0701	0,0268	38,28
4	L	1,205	4,183	3,47	0,1470	0,0564	38,36
5	L	1,25	4,112	3,29	0,1453	0,0556	38,28
6	L	1,29	4,144	3,21	0,3664	0,1407	38,40
7	L	1,33	3,950	2,97	0,1364	0,0525	38,50
		<u>8,195</u>	<u>26,798</u>		<u>1,4114</u>	<u>0,5414</u>	

Im Durchschnitt:

$$\alpha = \frac{26,798}{8,195} = 3,27^{\circ}$$

$$c = \frac{54,14}{1,4114} = 38,36\%$$

$$m = 36,299\%$$

$$n = 29,38\%$$

IX. Krystalle verschiedener Anschüsse.

		d	φ	α	p	p'	c
1	R	0,62	2,01	3,24	0,1075	0,0420	39,07
2	R	0,77	1,378	1,79	0,1032	0,0404	39,15
3	R	0,96	2,94	3,06	0,1518	0,0595	39,19
4	R	0,995	3,323	3,34	0,0815	0,0324	38,80
5	R	1,00	2,85	2,85	0,1011	0,0392	38,77
6	L	0,84	2,64	3,14	0,0417	0,0163	39,09
7	L	1,54	5,301	3,45	0,1267	0,0492	38,80
		<u>6,725</u>	<u>20,442</u>		<u>0,7135</u>	<u>0,2790</u>	

Im Durchschnitt:

$$\alpha = \frac{20,442}{6,725} = 3,04^{\circ}$$

$$c = \frac{27,9}{0,7135} = 39,10\%$$

$$m = 29,903\%$$

$$n = 23,725\%$$

X. Krystalle eines Anschusses.

		d	φ	α	p	p'	c
1	R	0,68	1,686	2,48	0,0815	0,0322	39,51
2	R	0,70	1,403	2,004	0,0762	0,0299	39,24
3	R	0,92	2,254	2,45	0,0728	0,0287	39,43
4	R	1,025	3,783	3,69	0,0476	0,0187	39,30
5	L	0,89	3,09	3,47	0,0520	0,0205	39,42
6	L	0,995	2,81	2,82	0,0447	0,0176	39,30
7	L	1,01	3,36	3,327	0,0890	0,0351	39,43
		<u>6,22</u>	<u>18,386</u>		<u>0,4638</u>	<u>0,1827</u>	

Im Durchschnitt:

$$\alpha = \frac{18,386}{6,22} = 2,95^{\circ}$$

$$c = \frac{18,27}{0,4638} = 39,39\%$$

$$m = 27,397\%$$

$$n = 22,142\%$$

XI. Krystalle mehrerer Anschüsse.

		d	φ	α	p	p'	c
1	R	0,58	1,793	3,09	0,0427	0,0171	40,0
2	R	0,755	0,941	1,24	0,0344	0,0140	40,07
3	R	0,99	2,134	2,155	0,0706	0,0285	40,37
4	R	0,96	3,63	3,49	0,0724	0,0291	40,19
5	R	0,56	1,361	2,43	0,0839	0,0345	41,10
6	R	1,07	2,21	2,02	0,0753	0,0302	40,10
7	L	0,635	2,137	3,366	0,0608	0,0243	40,0
		<u>5,55</u>	<u>14,206</u>		<u>0,4401</u>	<u>0,1777</u>	

Im Durchschnitt:

$$\alpha = \frac{14,206}{5,55} = 2,559^{\circ}$$

$$c = \frac{17,77}{0,4401} = 40,38\%$$

$$m = 18,841\%$$

$$n = 14,482\%$$

XII. Krystalle eines Anschusses.

		d	φ	α	p	p'	c
1	R	0,59	0,628	1,06	0,0317	0,0129	40,7
2	R	0,69	1,535	2,22	0,0370	0,0152	41,08
3	R	0,75	2,312	3,08	0,0377	0,0153	40,6
4	L	0,645	2,25	3,49	0,0423	0,0173	40,9
5	L	0,68	1,02	1,50	0,0523	0,0213	40,7
6	L	0,69	2,622	3,80	0,0388	0,0157	40,4
7	L	0,87	2,929	3,36	0,0577	0,0237	41,07
		<u>5,545</u>	<u>13,296</u>		<u>0,3454</u>	<u>0,1408</u>	

Im Durchschnitt:

$$\alpha = \frac{13,296}{5,545} = 2,397^{\circ}$$

$$c = \frac{14,08}{0,3454} = 40,77\%$$

$$m = 15,470\%$$

$$n = 11,781\%$$

In den beiden folgenden Tabellen ist das Resultat dieser Beobachtungsreihen zusammengestellt. In der ersten ist das specifische Drehungsvermögen unter der Annahme berechnet, dass es von dem Verhältniss der Gewichtsmengen abhängt, nach dem die reinen Salze in ihnen gemischt sind, nach der Formel

$$\alpha'' = \frac{m \alpha + (100 - m) \alpha'}{100},$$

wo m die Anzahl der in 100 Gewichtstheilen des Mischkrystalls enthaltenen Theile des Bleidithionates darstellt.

I.

Gruppe	m	Drehungsvermögen		Differenz
		berechnet	gefunden	
	100		6,338	
1	93,86	6,056	5,811	—0,245
2	75,536	5,234	4,576	—0,658
3	73,03	5,121	4,388	—0,733
4	67,844	4,887	4,175	—0,712
5	65,329	4,774	4,340	—0,434
6	57,99	4,442	4,103	—0,339
7	47,102	3,951	3,857	—0,094
8	36,299	3,464	3,27	—0,194
9	29,903	3,175	3,04	—0,135
10	27,397	3,062	2,95	—0,112
11	18,841	2,676	2,559	—0,117
12	15,470	2,524	2,237	—0,287
	0		1,826	

Besser als in dieser, schliessen sich in der folgenden Tabelle die berechneten Werthe den beobachteten an. In ihr ist das Drehungsvermögen der Krystallgruppen ebenfalls nach der Formel

$$\alpha'' = \frac{m \alpha + (100 - m) \alpha'}{100},$$

berechnet, worin aber m die Anzahl der Molekel des Bleisalzes bedeutet, die in 100 Molekeln des Mischkrystalls enthalten sind.

II.

Gruppe	m	Drehungsvermögen		Differenz
		berechnet	gefunden	
	100		6,338	
1	91,79	5,968	5,811	—0,0157
2	69,247	4,950	4,576	—0,374
3	66,381	4,821	4,388	—0,433
4	60,603	4,560	4,175	—0,385
5	57,844	4,436	4,340	—0,096
6	50,159	4,089	4,103	+0,014
7	39,361	3,602	3,857	+0,255
8	29,330	3,149	3,270	+0,121
9	23,725	2,896	3,04	+0,144
10	22,142	2,825	2,95	+0,125
11	14,482	2,439	2,559	+0,120
12	11,781	2,358	2,237	—0,121
	0		1,826	

§ 11.

Durch die vorliegende Arbeit erscheinen folgende Thatsachen festgestellt:

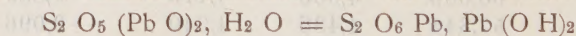
1. Die isomorphen Mischungen der Dithionate des Bleis und des Strontiums haben die Eigenschaft, die Polarisations-ebene des Lichtes zu drehen; in Folge von Spannungserscheinungen entzieht sich dies zuweilen der Beobachtung.

2. Das Strontiumsalz hat eine grosse Neigung Zwillingsverwachsungen entgegengesetzt drehender Individuen zu bilden, welche nach den Flächen des hexagonalen Prismas zweiter Art symmetrisch sind. Da sich die Drehungen der einzelnen in entgegengesetztem Sinne drehenden Individuen eines Zwillings je nach ihrer Dicke mehr oder minder aufheben, zeigen verschiedene Krystalle sehr verschiedenes Drehungsvermögen, das jedenfalls geringer ist als das dem Salze eigentlich zukommende. Es hat einen grösseren Werth als den von Pape gefundenen von $1,642^{\circ}$ und beträgt nicht unter $3,39^{\circ}$.

3. Da die Mischkrystalle aus dem Blei- und dem Strontiumsalze die gleiche Neigung haben, Zwillingsverwachsungen entgegengesetzt drehender Individuen zu bilden, so ist bei ihnen das Drehungsvermögen der Krystalle gleicher Zusammensetzung ein so schwankendes, dass aus ihm ein einfacher Schluss auf die Bestandtheile der Krystalle nicht gezogen werden kann.

4. Das durchschnittliche Drehungsvermögen einer Anzahl von Krystallen gleicher Zusammensetzung nimmt im allgemeinen mit steigendem Bleigehalte zu, und zwar annähernd proportional der Anzahl der in die Verbindung eintretenden Molekel des Bleidithionates.

5. Zu erwähnen ist noch die Darstellung eines bisher nicht bekannten basischen Bleidithionates von der Formel:



Obige Arbeit wurde theils im Laboratorium des mineralogischen Museums, theils im physikalischen Institut der hiesigen königlichen Universität unter gütiger Leitung und Unterstützung der Herren Professoren Dr. Th. Liebisch und Dr. O. E. Meyer angefertigt.

Lebenslauf.

Geboren wurde ich, Guido Bodländer, jüd. Confession, am 31. Juli 1855 zu Breslau als Sohn des im Jahre 1869 verstorbenen Kaufmanns Louis Bodländer und seiner Ehefrau Johanna geb. Neumann.

Mit einer Unterbrechung von $2\frac{1}{2}$ Jahren, während welcher Zeit ich mich dem Kaufmannsstande widmete, besuchte ich von den Vorschulklassen an bis zur Oberprima das Maria-Magdalenen-Gymnasium in Breslau, welches ich zu Ostern 1878 mit dem Zeugnisse der Reife verliess.

Von dieser Zeit widmete ich mich an der hiesigen Universität dem Studium der Naturwissenschaften und hörte Vorlesungen bei den Herren Professoren DDr. Cohn, Dilthey, Dorn, Galle, Grube, Krause, v. Lasaulx, Liebisch, Loewig, Meyer, Oginsky, Partsch, Polek, v. Richter, Roemer, Rosanes und Schroeter.

Praktisch arbeitete ich 4 Semester im chemischen Laboratorium unter Leitung des Herrn Geheimrath Loewig, 2 Semester im chemischen Laboratorium des mineralogischen Museums, 5 Semester in den Sammlungen des mineralogischen Museums unter Leitung des Herrn Geheimrath Roemer und 2 Semester im physikalischen Institut unter Leitung der Herren Prof. Dr. O. E. Meyer, Prof. Dr. Weber und Dr. Auerbach. Ausserdem betheiligte ich mich an den zoolo-

gischen Uebungen des Herrn Staatsrath Prof. Dr. Grube, an den pflanzenphysiologischen des Herrn Prof. Dr. F. Cohn, den mineralogischen des Herrn Geheimrath Roemer, und den mineralogischen und petrographischen des Herrn Prof. Dr. Liebisch. An den Uebungen des königl. mathematischen Seminars nahm ich während eines Semesters unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Rosanes, während eines unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Schroeter theil.

Allen genannten Herren, besonders aber den Herren Professoren Liebisch, Meyer und Roemer, fühle ich mich zum grössten Danke verpflichtet.

Thesen.

1. Die Isomorphie überschreitet nicht die Grenzen der Krystallsysteme.
2. Es ist Aufgabe der Chemiker, die physikalischen Eigenschaften der von ihnen dargestellten Verbindungen genauer als bisher zu untersuchen.
3. Für die Erklärung vieler Thatsachen der organischen Chemie muss die räumliche Lage der Atome in der Molekel herangezogen werden.

